

X-ray diffraction determination of lattice parameter of unknown cubic compound

<http://krystal.karlov.mff.cuni.cz/kfes/vyuka/lp/>

Powder diffraction - principle

The condition for x-ray diffraction of waves with wavelength λ on lattice planes with the diffraction indices hkl and interplanar spacing d_{hkl} , is that the radiation is hitting the planes under the angle θ_{hkl} , that corresponds to the Bragg equation [1]

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda . \quad (1)$$

In case of single crystal it is possible to fulfill this condition by suitable orientation of the crystal with respect to the incoming beam.

For polycrystalline or powder sample with random grain orientation it is probable that some grains will be in such an orientation that the mentioned (hkl) planes will just be in diffraction position. This probability will be higher if higher number of grains will be in the irradiated volume. The radiation diffracted by (hkl) planes of a single grain will be in the direction that has an $2\theta_{hkl}$ angle with the direction of incoming beam. If we would rotate considered grain on the axis identical with the perpendicular to the diffracting planes, the (hkl) planes would stay in the diffraction position (since they still have the angle θ_{hkl} to the incoming beam) and the diffracted beams would be moving on the surface of the cone with the top angle $4\theta_{hkl}$ and lying in direction of incoming beam. On the cone also other beams are spreading diffracted by all grains the (hkl) planes of which are just in the diffraction positions. If we are considering all other plane systems with the interplanar spacing fulfilling the diffraction conditions we will obtain as a result set of cone surfaces with axes along incoming beam and top angles 4θ . It is then clear that by measurements of diffraction angles we can determine interplanar spacings.

Debye- Scherrer method

The simplest way is based on recording of diffracted beams on the film in cylindrical chamber where the specimen is placed in its center. The geometry is shown in Fig 1.

Powder samples is on a thin glass rod or capillary covered by amorphous film of fat or adhesive.

At inner walls of chamber a film is attached.

The beam is going through the narrow collimator (diameter of 0.5-1 mm).

Nowadays, Debye-Scherrer goniometers are produced with curved detectors instead of films.

For the method, high number of randomly oriented grains in irradiated volume is necessary. That means fine powders with grain size in the range 10^{-5} - 10^{-7} m

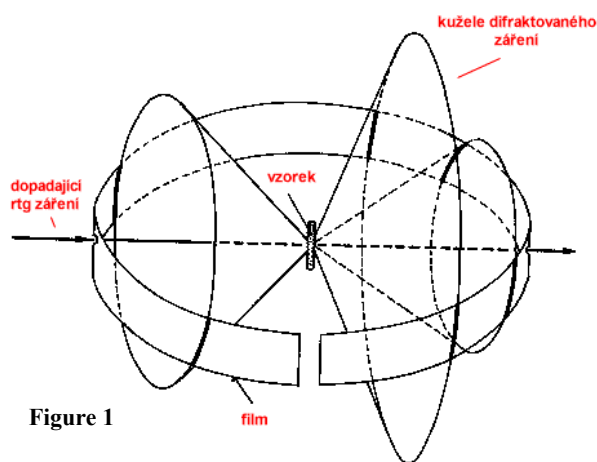


Figure 1

The specimen must be centered in the axis of goniometer (chamber). During the exposure the specimen is rotated on the axis of goniometer to increase the probability of grains to be in suitable orientation.

Conventional powder diffraction

This is the diffractometry in the so-called Bragg-Brentano para-focusing geometry (Figure 2).

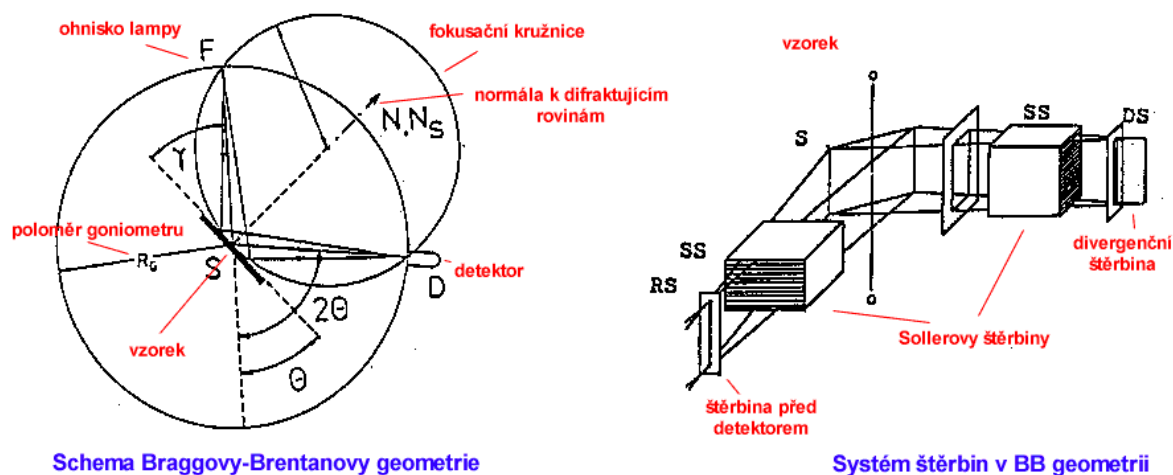


Figure 2

In this arrangement the powder sample is in a flat holder that is placed in the goniometer center. The pattern is recorded by scanning with detector speed 2θ and rotation of specimen with the speed of θ . This is the case of symmetric diffraction, where the incident angle is the same as the exit angle. The signal is then for all diffraction peaks always only from the grains oriented with the corresponding diffracting planes (hkl) parallel to the surface. That means, that for different lattice planes (hkl) we are getting information from different grain families.

Instrumental errors

In all diffraction geometries there are instrumental aberrations. For the Bragg-Brentano arrangement the most significant is specimen displacement from the goniometer axis. This leads to the shift of diffraction peaks and also their broadening. The diffracted beam is focused at different location than in the position of receiving slit in front of the detector. From the sketch (Figure 2) the function relation of the peak shift on the diffraction angle can be derived ($\sim \cos \theta / R_g$). It can be used for the evaluation of correct lattice parameter.

Wavelength

Získání monochromatického záření pomocí difrakce na krystalu-monochromátoru je spojeno s úbytkem intenzity v primárním svazku a proto se pro běžná měření využívá nejintenzivnějších složek charakteristického spektra použité rtg lampy: dubletu $K\alpha_1$, $K\alpha_2$. Rozdíl vlnových délek tohoto dubletu je natolik malý, že se projeví rozštěpením difrakcí pouze u vyšších difrakčních úhlů. To vyplývá přímo z Braggovy rovnice (1). Nutno zdůraznit, že v tomto případě se jedná o dvě difrakce od téže osnovy rovin pro dvě různé vlnové délky, obsažené v dopadajícím svazku rtg záření. Další komponenty ve spektru rtg lampy (čáry $K\beta$ a spojitě

Složky charakteristického záření (v 10^{-10} m)				
anoda	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{α}	K_{β}
Mo	0.70261	0.71354	0.706253	0.632253
Cu	1.54050	1.54434	1.5418	1.39217
Co	1.78889	1.792801	1.79019	1.620703

Tabulka 1 Pozn: Střední vlnová délka K_{α} se používá, není-li dublet rozlišitelný.

studovaného materiálu vysokých hodnot. Nejčastěji používanou rtg lampou je lampa s měděnou anodou, jejíž vlnová délka složky $K_{\alpha 1}$ leží zhruba uprostřed vlnových délek běžně vyráběných lamp (Tabulka 1).

Vyhodnocení práškového difraktogramu

Práškový difraktogram obsahuje řadu cenný údajů o mikrostruktuře zkoumaného materiálu. Jelikož je ovšem difrakce, na rozdíl např. od elektronové mikroskopie, metodou nepřímou, není vždy jednoduché všechny obsažené informace „dešifrovat“. Prvním nezbytným krokem je co možno nejpresnější určení parametrů (Tabulka 2) naměřených difrakčních profilů jednotlivých difrakcí a dále korekce instrumentálních vlivů.

Typ parametru	Mikrostrukturní charakteristika materiálu
Polohy difrakčních píků ($2\theta_0$)	mřížové parametry - geometrie krystalové mříže - poruchy krystalové mříže, zbytková napětí
	kvalitativní fázová analýza
Integrální intenzity (I)	struktura krystalové mříže (strukturní motiv, druh atomů, ..)
	~ ozářenému objemu vhodně orientovaných krystalitů - přednostní orientace krystalitů, kvantitativní fázová analýza
	Debyeovy-Wallerovy faktory (střední kvadratické výchylky atomů)
Šířky ($FWHM$ – pološířka, integrální šířka)	velikost koherentně difraktujících oblastí - krystalitů vnitřní nehomogenní mikroskopická napětí, poruchy krystalové mříže (dislokace, dislokační smyčky)
Tvarové parametry (Fourierovy koeficienty, poměr integrální šířky a pološířky)	rozdělení poruch, velikostí částic, indikace typu poruch

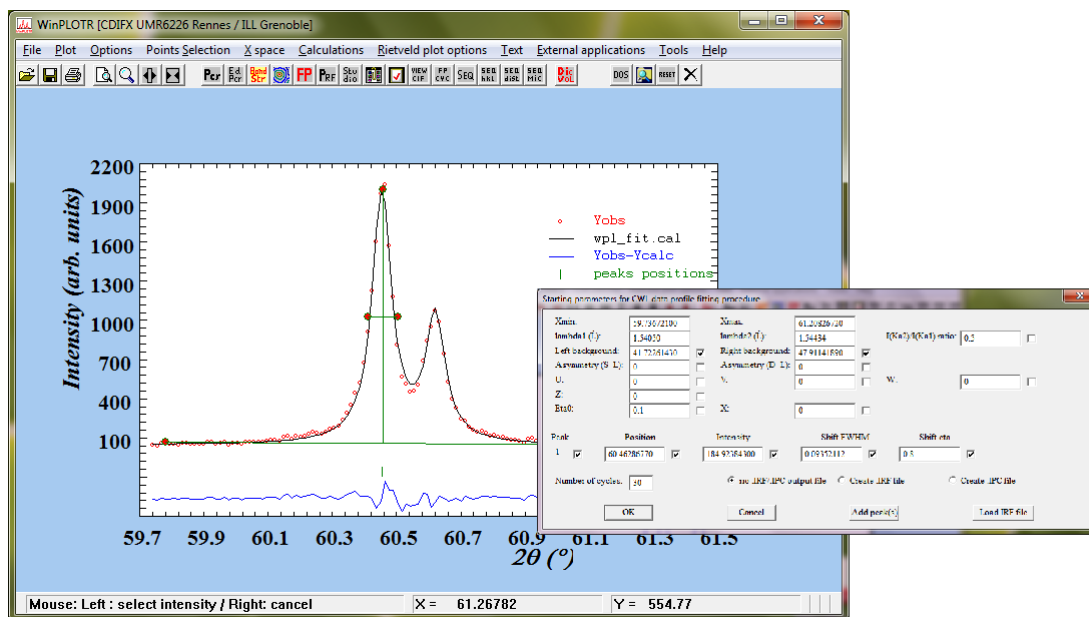
Tabulka 2

V současnosti existují asi tři skupiny metod zpracování difrakčních záznamů:

- 1) Přímá analýza profilů izolovaných difrakčních linií.
- 2) Aproximace skupin difrakčních profilů pomocí vhodných analytických funkcí.
- 3) Aproximace celého záznamu najednou součtem funkcí obsahujících vliv tvarových a instrumentálních faktorů či dokonce závislých na atomové struktuře látky (Rietveldova metoda).

V mnoha případech jsou jednotlivé difrakční profily více či méně překryté a není možné použít první metodu. Tato situace nastává často např. pro nanokrystalické, nebo silně defektní materiály, látky s nižší symetrií, vícefázové materiály a tenké vrstvy.

Mřížové parametry se určují z poloh difrakčních linií (Tabulka 1). Pro jejich co nejpřesnější určení je vhodné použít druhou výše uvedenou metodu. V dnešní době existuje řada vhodných programů. Použít lze např. program WinPlotr [2] (Obrázek 3). Vedle jednoduchého ovládání (postup – podle instrukcí u úlohy), umožňuje program i řešení problému oddělení pozadí a rozdělení $K\alpha$ dubletu. Podrobnější popis funkcí používaných k popisu difrakčních profilů (Gaussova, Cauchyova, pseudo-Voigtova funkce aj.) lze nalézt ve webové verzi návodu k úloze [3].



Obrázek 3

Indexace práškových difrakčních záznamů

Indexováním difraktogramu rozumíme přiřazení difrakčních indexů jednotlivým difrakčním liniím. S výjimkou kubické soustavy není pořadí indexů libovolné, neboť nestejně délky krystalografických os a nestejně úhly mezi nimi vedou obecně k různým mezirovinným vzdálenostem pro různá pořadí indexů (pořadí indexů souvisí s úseky vyřatými na osách a , b , c). Nutno si též uvědomit, že u práškové metody zastupují zvolené difrakční indexy celý soubor ekvivalentních rovin. Například u kubické soustavy difrakční indexy 200 značí druhý řád difrakce od rovin s Millerovými indexy (100), (010), (001), (-100), (0-10), (00-1). Některé linie odpovídají difrakcím i na neekvivalentních rovinách, které se přesně překrývají v důsledku stejné mezirovinné vzdálenosti. U kubické soustavy jsou to např. 221 a 300, neboť v obou případech je $h^2 + k^2 + l^2 = 9$. Výskyt nebo naopak nepřítomnost difrakcí určitého typu souvisí se symetrií krystalů a tohoto difrakčního jevu se tedy dá využít při strukturní analýze.

Indexovací postupy pro kubickou soustavu

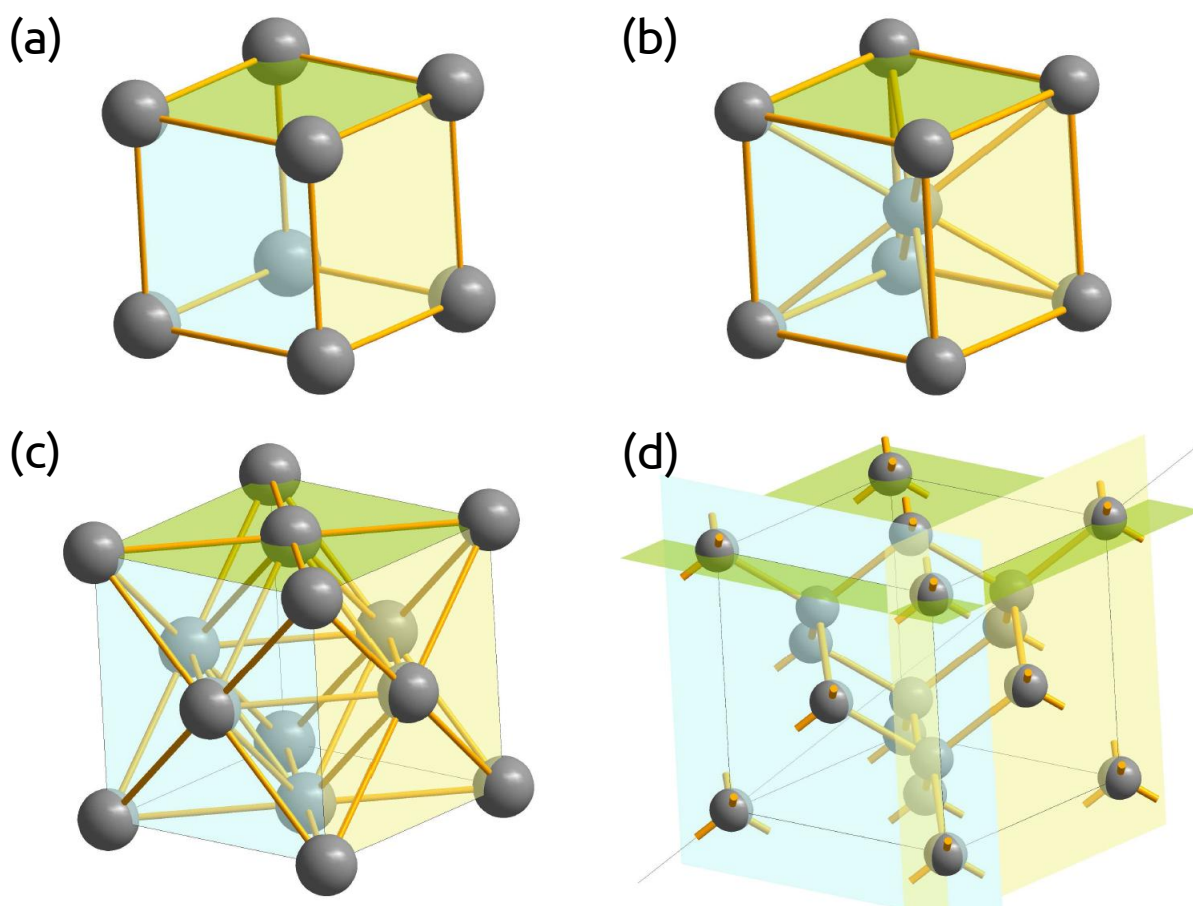
Difrakce všech typů se mohou vyskytovat pouze u krystalů s primitivní mříží (Obrázek 4a). Prostorovým (Obrázek 4b) nebo plošným (Obrázky 4c-4d) centrováním určité typy difrakcí vymizí. Při indexování difrakčního záznamu látky kubické soustavy vycházíme ze vztahu

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (2)$$

kde a je jediný měřený mřížový parametr, délka hrany jednotkové buňky, a h, k, l jsou difrakční indexy. Posloupnost hodnot $(1/d_{hkl})^2$ je úměrná součtu kvadrátů difrakčních indexů, přičemž koeficient úměrnosti je roven $1/a^2$. Toho můžeme využít jak k indexování difrakcí, tak k přibližnému stanovení mřížového parametru, ovšem za předpokladu, že známe strukturní typ zkoumané látky, tj. systém vyhasínání reflexí. Předpokládejme například, že zkoumaná látka patří k jednomu ze strukturních typů na Obrázku 4. Abychom současně určili i strukturní typ, postupujme následujícím způsobem. Pomocí změřených hodnot mezioviných vzdáleností vypočteme hodnoty

$$Q_i = \frac{1/d_{h_i, k_i, l_i}^2}{1/d_{h_1, k_1, l_1}^2} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}, \quad (3)$$

kde index 1 značí první difrakci záznamu (s nejnižším θ) a index i označuje i -tou difrakci. Tyto poměry nezávisí na velikosti mřížového parametru, pouze na dovolených hodnotách



Obrázek 4 (a) primitivní kubická mřížka, (b) prostorově centrovaná, (c) plošně centrovaná kubická mřížka, (d) mřížka typu diamantu

h, k a l pro každý strukturní typ. Porovnáním s tabelovanými posloupnostmi hodnot Q_i (Tabulka 3) můžeme ihned rozhodnout o které z těchto strukturních typů se jedná. Pro indexování difrakčních linií pak použijeme vyhasínací pravidla pro danou mříž či strukturní typ (Tabulka 4) a sestavíme posloupnost difrakčních indexů s rostoucím součtem jejich

kvadrátů a indexujeme postupně od první linie. Přibližné hodnoty mřížového parametru (a_{hkl}), vypočtené z poloh jednotlivých difrakcí, pak určíme z výše uvedeného vztahu (2).

a	primitivní	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11
b	prostorově centrovaná	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
c	plošně centrovaná	1.0	1.33	2.66	3.67	4.0	5.33	6.33	6.67	8.0	9.0
d	typ diamantu	1.0	2.66	3.67	5.33	6.33	8.0	9.0	10.67	11.67	13.33

Tabulka 3 Poměry Q pro různé kubické strukturní typy.

Vyhodnocení mřížových parametrů

Mřížové parametry jsou jedním ze základních krystalografických údajů. U nových látek jde především o co nejpresnější jejich určení. U známých fází pak jsou středem zájmu jejich odchylky od tabelovaných údajů resp. mřížových parametrů pro tzv. ideální krystal. V těchto případech totiž mohou podat cennou informaci o tzv. reálné struktuře konkrétních materiálů (poruchy krystalové mříže, napětí).

Z geometrického hlediska je k určení mřížových parametrů zapotřebí měřit polohy nejméně tolika difrakcí, kolik nezávislých mřížových parametrů má daná krystalová mříž. Vzhledem k systematickým chybám v určování difrakčních úhlů a vzhledem k vyšší přesnosti měření mezirovinných vzdáleností s rostoucím difrakčním úhlem je účelné k výpočtu použít co nejvíce difrakcí s vyššími difrakčními úhly.

Pro kubické látky lze vypočítat mřížový parametr pro každé difrakční maximum přímo z mezirovinné vzdálenosti. Pro vyhodnocení se tedy nabízí určit střední hodnotu ze všech difrakcí. Tento postup je ovšem nesprávný právě díky uvedeným systematickým chybám. Pro určení hodnoty mřížového parametru se používá extrapolační funkce závislá na použité difrakční geometrii. Pro konvenční difraktometri (Braggovo-Brentanovo symetrické uspořádání) se používá funkce $\cos\theta \cot\theta$, která

Vyhasínací podmínky dané symetrií struktury		
	typ mříže	vyskytující se difrakční maxima
a	primitivní (P)	h, k, l libovolná
b	prostorově centrovaná (I)	$h+k+l = 2n$
c	plošně centrovaná (F)	h, k, l všechna sudá nebo všechna lichá
d	typ diamantu (F)	h, k, l všechna sudá taková, že $h+k+l=4n$, nebo všechna lichá

Tabulka 4

dobře popisuje úhlovou závislost instrumentálních posuvů, zejména v důsledku vysunutí povrchu vzorku z osy goniometru. Nejpřesnější hodnota mřížového parametru se pak získá extrapolací k $\theta = 90^\circ$.

Poměrně obecný vztah pro výpočet mřížového parametru kubických látek lze napsat jako

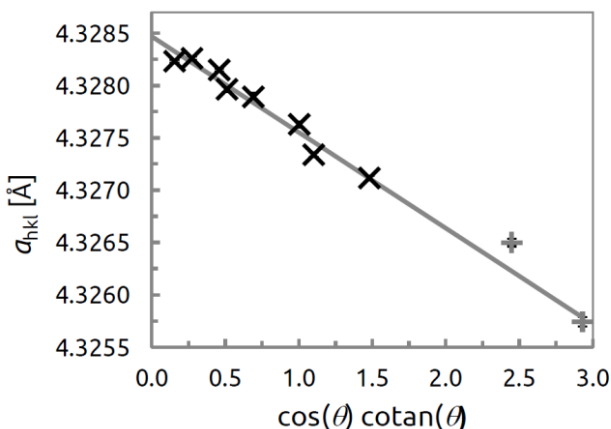
$$a_{hkl} = a_e + S_1^{hkl} a_0 \sigma + D \chi_a^{hkl} a_0 + s \cos \theta \cot \theta, \quad (4)$$

kde a_{hkl} je mřížový parametr spočtený pro difrakci hkl , a_e je extrapolovaný mřížový parametr, a_0 je mřížový parametr v ideálním krystalu, s je konstanta, která zahrnuje vliv instrumentálních faktorů. Druhý člen na pravé straně zahrnuje vliv zbytkových napětí ve

vzorku a třetí člen vliv některých poruch krystalové mříže. Bez vlivu těchto efektů lze použít jednoduchý vztah (Obrázek 5)

$$a_{hkl} = a_e + s \cos \theta \cot \theta . \quad (5)$$

Vliv makroskopických homogenních napětí se projevuje pouze v kompaktních, tedy nikoli práškových vzorcích. Tato napětí vedou ke změně střední mezirovinové vzdálenosti rovin v souvislosti s jejich orientací vůči povrchu vzorku (v konvenční práškové difraktometrii registrujeme roviny (hkl) vždy pouze těch krystalků, kde jsou orientovány rovnoběžně s povrchem). Ve výrazu je σ homogenní napětí a S_1^{hkl} tzv.



rentgenografická elastická konstanta **Obrázek 5** a_{hkl} vs. $\cos \theta \cot \theta$ pro vzorek TiC. závislá na elastických konstantách či modulech. Pro elasticky anizotropní prostředí může způsobit rozptyl hodnot a_{hkl} v závislosti na extrapolační funkci.

Vliv určitých defektů, zejména vrstevných chyb se může projevit i v práškových vzorcích. Ve třetím členu obecného vztahu (4) je D konstanta, která zahrnuje koncentraci poruch a χ_a^{hkl} je tzv. orientační faktor, který určuje směrovou závislost a_{hkl} a závisí na typu poruchy. V některých případech lze tak i příslušnou poruchu detekovat.

Pro binární a vyšší tuhé roztoky, které mohou existovat v širokém oboru koncentrací je zajímavé sledovat změnu mřížových parametrů s koncentrací atomů jedné složky. Naopak při známých závislostech mřížového parametru na koncentraci je možné ze změřeného mřížového parametru v konkrétním materiálu určit koncentraci atomů příměsi.

Literatura

- [1] **V. Valvoda**, *Rentgenografické difrakční metody*, UK Praha. 1983.
- [2] **T. Roisnel a J. Rodriguez-Carvajal**, *WinPLOTR (FullProf Suite)*. [Online] 2006.
<http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/programs87c.html?pagina=WinPlotr>.
- [3] **R. Kužel**, *Rentgenografické difrakční určení mřížového parametru známé kubické látky*. [Online] 2002. <http://krystal.karlov.mff.cuni.cz/kfes/vyuka/lp/>.